

Japanese Patent Application Publication (JP-B) No.54-3363

Publication Date: February 22, 1979

Application No.: 50-29377

Application Date: March 11, 1975

TITLE: COUPLING COMPONENT FOR DIAZOTYPE  
PHOTOSENSITIVE MATERIALS

Applicant: RICOH CO LTD

Abstract:

PURPOSE: To provide a yellow coupling component available for two component type diazotype photosensitive materials, having a similar coupling speed to that of a general blue coupling component and capable of forming stable black images.

⑨日本国特許庁  
特許公報

⑩特許出願公告

昭54-3363

⑤ Int.Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ④公告 昭和54年(1979) 2月22日

|                |            |         |         |
|----------------|------------|---------|---------|
| G 03 C 1/58    | 103 B 3    | 6791-2H | 発明の数 1  |
| G 03 C 5/34    | 103 H 21   | 6791-2H |         |
| C 07 C 103/32  | 16 C 312.2 | 7330-4H |         |
| C 07 C 103/375 | 16 C 54    | 7330-4H |         |
| C 07 C 143/80  | 16 C 622   | 6742-4H |         |
|                | 16 C 712   |         | (全 6 頁) |
|                | 16 C 421   |         |         |

1.

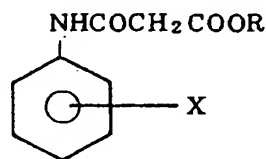
2

⑤ ジアゾ感光材料用カップリング成分

②特 願 昭50-29377  
②出 願 昭50(1975)3月11日  
公 開 昭51-126127  
③昭51(1976)11月4日  
⑦発 明 者 田村宏  
東京都大田区中馬込1の3の6株  
式会社リコー内  
同 松田勉  
同所  
同 小宮山知幸  
同所  
⑧出 願 人 株式会社リコー  
東京都大田区中馬込1の3の6  
⑨代 理 人 弁理士 月村茂 外1名

⑦特許請求の範囲

1 一般式



但し R : 炭素数1~4のアルキル又はヒド  
ロキシアルキル基

X : ハロゲン、アセチル、カルボキシ  
ル、スルファミド、アミド、ジメ  
チルアミノ、ヒドロキシ又は炭素  
数1~4のアルキル又はアルコキ  
シ基

で示される化合物からなるジアゾ感光材料用カッ  
プリング成分。

発明の詳細な説明

本発明はジアゾ感光材料に用いられる黄色発色

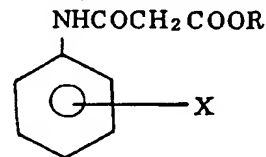
系のカップリング成分に関する。

一般のジアゾ感光材料に用いられる黄色発色系  
のカップリング成分としてはアセトアニリドがよ  
く知られている。この黄色カップリング成分はジ  
アゾ成分及び青色発色系カップリング成分と組合  
せて黒色画像を形成したり、或いはジアゾ成分と  
だけ組合せて紫外線吸収性の黄色画像又は第2原  
図を作ることができる。しかしこの化合物はカッ  
プリング速度が速いため、保存中プレカップリン  
グの問題があり、また青色カップリング成分(一  
般にβ-ヒドロキシナフタレン誘導体が使用され  
ている)が共存する場合は黄色染料が先に形成さ  
れるという2色性の問題があり、安定な黒色画像  
を得ることは困難であつた。

5 本発明は一般の青色カップリング成分と近似し  
たカップリング速度を有するため、安定な黒色画  
像を形成し得る。主として2成分型ジアゾ感光材  
料に使用される黄色カップリング成分を提供する  
ものである。

20 また本発明はカップリング速度が比較的遅いた  
め、保存性が良好であるばかりでなく、安定な紫  
外線吸収性画像を形成し得る黄色カップリング成  
分を提供するものである。

即ち本発明のカップリング成分は一般式



但し R : 炭素数1~4のアルキル又はヒド  
ロキシアルキル基

X : ハロゲン、アセチル、カルボキシ  
ル、スルファミド、アミド、ジメ  
チルアミノ、ヒドロキシ又は炭素  
数1~4のアルキル又はアルコキ

3

## シ基

で示されるマロン酸アニリドエステルからなるものである。

このようなカップリング成分の具体例としては  
2-ヒドロキシマロンアニリドエチルエステル、  
2-ヒドロキシマロンアニリドメチルエステル、  
2-ヒドロキシマロンアニリドブチルエステル、  
3-ヒドロキシマロンアニリドメチルエステル、  
3-ヒドロキシマロンアニリドブチルエステル、  
3-ヒドロキシマロンアニリドヒドロキシエチル  
エステル、4-ヒドロキシマロンアニリドブチル  
エステル、4-ヒドロキシマロンアニリドプロピ  
ルエステル、4-メチルマロンアニリドエチルエ  
ステル、2-メチルマロンアニリドエチルエス  
テル、4-ジメチルアミノマロンアニリドブチル  
エステル、2-ジメチルアミノマロンアニリドブ  
チルエステル、マロンアニリドメチルエステル-4  
-カルボン酸、4-アセチルマロンアニリドエチ  
ルエステル、2-クロロマロンアニリドエチルエ  
ステル、4-クロロマロンアニリドエチルエス  
テル、4-スルホンアミドマロンアニリドヒドロキ  
シエチルエステル、4-スルホンアミドマロンア  
ニリドエチルエステル、2-メトキシマロンアニ  
リドメチルエステル、3-メトキシマロンアニリ  
ドメチルエステル、2-ブトキシマロンアニリド  
ヒドロキシエチルエステル、4-カルバモイルマ  
ロンアニリドエチルエステル。

これらのカップリング成分はジアゾ化合物1モ  
ルに対し0.01~5モルの範囲で使用される。

以下に本発明のマロンアニリドエステルの合成  
例を示す。なおこれらの化合物はいずれも新規物  
質である。

#### 合成例1 (3-ヒドロキシマロンアニリドエチ ルエステルの合成)

m-ヒドロキシアニリン1.09g(0.1モル) 35  
とジエチルマロネート3.2g(0.2モル)を3つ  
口フラスコに取り120~130℃の温度で攪拌  
しながら2時間反応させる。これを放冷すると白  
色物質が析出する。この析出物を10%塩酸水溶  
液中に注ぎ洗浄する。これを濾別、水洗後、水か  
ら再結晶する。得られた結晶はmp135~136.5  
℃で収量は4.55g(20.4%)であつた。

同条件によつてメチルエステル、プロピルエ  
テルなどが得られる。

4

#### 合成例2 (4-ジメチルアミノマロンアニリド エチルエステル)

p-ジメチルアミノアニリン6.8g(0.05モ  
ル)をジオキサソ10mlに溶かし、20~30℃  
でマロン酸エチルモノクロライド8.3g(0.055  
モル)を滴下する。30分間反応させた後、酢酸  
ソーダ9g、水30mlの溶液を滴下し30分間攪  
拌後、水を加え、得られた析出物を濾別し、水洗  
し、水-エタノール混合溶媒から再結晶し、mp113-5  
~4℃の白色結晶6.1g(収率48.7%)を得た。

#### 合成例3 (p-スルホアミノマロンアニリドエ チルエステル)

p-アミノベンゼンスルホンアミド8.6g  
(0.05モル)をジメチルホルムアミド20mlに  
溶解し、20~30℃でマロン酸エチルモノクロ  
ライド9g(0.05×1.2モル)を滴下し、30  
分間反応させた後、酢酸ソーダ5g、水30mlの  
溶液を加え、得られた析出物を濾別し、水洗後ジ  
メチルホルムアミドから再結晶し、mp184~  
5℃の白色結晶7.4g(収率54.4%)を得た。

以上の合成例から判るように本発明のカップリ  
ング成分を得るには一般にアニリン誘導体をマロ  
ン酸ジエステルとキシレンなどを溶媒として120  
~150℃の高温で5時間程度反応させる。或い  
はアニリン誘導体をマロン酸エステルモノクロ  
ライドと低温で反応させてもよい。しかし前者の高  
温反応はダイマーの副生により収率が低いので、  
後者の低温反応の方が好ましい。後者の合成法に  
ついてはJ. Am. Chem. Soc. 66, 1286

(1944)に詳しく記載されている。

これらの化合物の水に対する溶解性はエステルの  
アルキル基又はヒドロキシアルキル基によつて  
余り変らないが、ヒドロキシアルキル基の方が僅  
かに大きい。またこれらの化合物はベンゼン環の  
置換基の種類によつてカップリング速度が若干異  
なり、4位にアセチル基、スルホンアミド等の電  
子吸引基が導入されると速くなり、また同位置に  
ジメチルアミノ基、アルキル基等の電子供与基が  
導入されると遅くなる。また立体的な影響もあり、  
2位に置換基が導入されると、カップリング速度  
は若干速くなる。色調についてはいずれの化合物  
も変化は認められなかつた。これらの事から本発  
明のカップリング成分と組合せるジアゾ化合物、  
或いはp-ヒドロキシナフタレン誘導体系の青色

5

カップリング成分が選ばれる。例えばこれらの組合せは次の通りである。

#### 青色カップリング成分の例

2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム(又はカリウム)、2-ヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシナフタレン-7-スルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸ジメチルアミノエチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸ジエチルアミノエチルアミド、6-ブロム-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸ジエチルアミノエチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸ジブロビルアミノブロビルアミド、6-メトキシ-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸ジブロビルアミノブロビルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸ジエチルアミノブロビルアミド、6-ブロム-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸ジエチルアミノブロビルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸ジメチルアミノブロビルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノエチルアミド、6-ブロム-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノエチルアミド、クロル-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノエチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸ビベリジノブロビルアミド、6-エトキシ-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸ビベリジノブロビルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノブロビルアミド、6-ブトキシ-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノブロビルアミド、6-ブロム-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノブロビルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸ヒドロキシエチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸ヒドロキシブロビルアミド。

またジアゾ化合物としては一般のジアゾ感光材料に用いられるものがいずれも使用できるが、その具体例は次の通りである。

#### ジアゾ化合物の例

4-ジアゾ-2, 5-ジメトキシフェニルモルホリン、4-ジアゾ-2, 5-ジエトキシフェニルモルホリン、4-ジアゾ-2, 5-ジブロボキシフェニルモルホリン、4-ジアゾ-2, 5-ジ

6

ブトキシフェニルモルホリン、4-ジアゾ-2, 5-ジブトキシ-N-ベンジル-N-エチルアニリン、4-ジアゾ-2, 5-ジブトキシ-N, N-ジブチルアニリン、4-ジアゾ-2, 5-ジブトキシ-N-ベンジル-N-ヒドロキシエチルアニリン、4-ジアゾ-2, 5-ジブトキシフェニルビベリジン、4-ジアゾ-2, 5-ジエトキシフェニルビロリジン、4-ジアゾ-2, 5-ジブロボキシフェニルビベラジン、4-ジアゾ-N, N-ジメチルアニリン、4-ジアゾ-N, N-ジエチルアニリン、4-ジアゾ-N-エチル-N-ヒドロキシエチルアニリン、4-ジアゾ-N, N-ジブロビルアニリン、4-ジアゾフェニルモルホリン、4-ジアゾフェニルビロリジン、4-ジアゾ-2-メチルフェニルビロリジン、4-ジアゾ-2-クロル-N, N-ジエチルアニリン、4-ジアゾ-2-エトキシ-N, N-ジエチルアニリン、4-ジアゾ-2-クロルフェニルモルホリン。

本発明のカップリング成分には以上の成分の他に一般のジアゾ感光材料に用いられる添加剤を併用することができる。即ち感光材料の保存性向上剤としてナフタレン-モノ、ジ又はトリスルホン酸ナトリウム、スルホサリチル酸、硫酸カドミウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、塩化カドミウム、塩化亜鉛など、酸化防止剤としてチオ尿素、尿素など、溶解剤としてカフエイン、テオフィリンなど、酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、硫酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸などが用いられ、またその他にサポニンを少量添加することができる。

以下に本発明の実施例を示す。

#### 実施例 1

|                                                   |        |
|---------------------------------------------------|--------|
| 水                                                 | 100 ml |
| 酒石酸                                               | 2 g    |
| カフエイン                                             | 2 g    |
| ナフタレン1, 3, 6-トリスルホン酸ナトリウム                         | 1 g    |
| 2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノブロビルアミド                       | 0.6 g  |
| 4-スルホンアミドマロンアニリドエチルエステル                           | 0.4 g  |
| 4-ジアゾ-2, 5-ジブトキシフェニルモルホリノ塩化物・ $1/2 \text{ZnCl}_2$ | 2 g    |
| サポニン                                              | 0.1 g  |

7

よりなる感光層形成液を感光紙用の白色原紙に塗布乾燥して2成分型ジアゾ感光材料Aを得た。この感光材料に適当な画像を有する原図を重ね、市販の湿式ジアゾ複写機を用いて160Wの蛍光灯に約4秒間露光した後、下記成分からなる現像液Iによつて現像したところ、高濃度で純黒色の染料画像が形成された。

現像液1 (pH 12.0)

水 100 ml  
炭酸カリウム 2 g  
メタホウ酸カリウム 3 g

次に同じ感光紙を、市販の乾式複写機を用い、露光後、アンモニアガスで現像したところ、湿式現像の場合と同様な結果が得られた。また同じ感光紙を露光後、市販の半乾式複写機を用い、下記現像液2によつて現像したところ、前述の場合と同様な結果が得られた。

現像液2:

モノエタノールアミン 15 重量%  
ジエチレングリコールモノメチルエーテル 50 "  
エチレングリコール 35 "

前記感光紙の組成においてジアゾ化合物と反応して黄色のアゾ染料を生成する他の一般のカップリング成分と比較するために、4-スルホンアミドマロンアニリドエチルエステル0.4gの代りにアセトアニリド0.4gを用いた他は全く同じ方法で比較用の2成分型ジアゾ感光材料Bを作成した。以下同じ湿式複写機を用いて露光した後、現像液1を用い、液温及び現像液の付着量を下記表に示すように変えて現像し、夫々下記表に示す染料画像を有するコピーを得た。さらに現像液1の炭酸カリウム及びメタホウ酸カリウムの量を変えて夫々pH11.0及びpH12.0の現像液を調整し、これにより現像を行ない、下記表に示す染料画像を有するコピーを得た。

|            |    | 染料画像の色調及び濃度 |      |       |      |
|------------|----|-------------|------|-------|------|
|            |    | 感光材料A       |      | 感光材料B |      |
|            |    | 色調          | 濃度   | 色調    | 濃度   |
| 現像液の温度 (℃) | 5  | 黒           | 1.05 | 赤     | 0.85 |
|            | 15 | 黒           | 1.10 | 黒褐    | 1.05 |
|            | 25 | 黒           | 1.20 | 黒     | 1.20 |
|            | 35 | 黒           | 1.30 | 青黒    | 1.35 |

8

|                                    |      | 染料画像の色調及び濃度 |      |       |      |
|------------------------------------|------|-------------|------|-------|------|
|                                    |      | 感光材料A       |      | 感光材料B |      |
|                                    |      | 色調          | 濃度   | 色調    | 濃度   |
| 現像液の付着量 (g/m <sup>2</sup> ) (於15℃) | 1    | 黒           | 1.15 | 黄     | 0.80 |
|                                    | 2    | 黒           | 1.20 | 黄緑    | 0.95 |
|                                    | 3    | 黒           | 1.25 | 茶褐    | 1.08 |
|                                    | 4    | 黒           | 1.24 | 黒褐    | 1.16 |
| 現像液のpH (於15℃)                      | 11.0 | 黒           | 1.17 | 黒褐    | 1.19 |
|                                    | 13.0 | 黒           | 1.12 | 青黒    | 1.25 |

(画像濃度はマクベス濃度計を用いて測定)

以上のようにして得られた2成分型ジアゾ感光材料Aの保存性(耐候性)を調べるために、感光材料A及びBを50℃、50%RHのデシケータ一中に24時間放置して強制老化を行ない、老化前と老化後の感光材料を用い露光、現像を行ない、得られたコピーの性状を比較した。この場合の現像は前記現像液1を以て行なつた。その結果を下記表に示す。

|       | 画像部の色調及び濃度 |        | 非画像部の色調及び濃度 |        |
|-------|------------|--------|-------------|--------|
|       | 老化前        | 老化後    | 老化前         | 老化後    |
| 感光材料A | 黒 1.21     | 黒 1.20 | 白 0.08      | 白 0.10 |
| 感光材料B | 黒 1.20     | 青 1.22 | 白 0.08      | 黄 0.30 |

以上の比較試験の結果から明らかなように、カップリング成分としてアセトアニリドを用いた感光材料に比べて、本発明の感光材料Aはすぐれた性状を示し、現像条件即ち現像液の温度、付着量、pHなどの多少の変化によつても常に安定して高濃度、純黒色の染料画像を与えることができ、さらにまた保存性においてもすぐれていることが判つた。

#### 実施例 2

下記成分を混合してプレコート層形成液を調製した。

水 100 ml  
微粒子コーンスターチ(粒径1~5μ) 8 g  
コロイド状シリカ(粒径1~5μ) 8 g  
ポリ酢酸ビニルエマルジョン(固形分50%) 9 g  
ナフタレン-2,7-ジスルホン酸ナトリウム 1 g  
メチレンブルー 0.003 g

9

一方、下記成分を混合して感光層形成液を調製した。

|                                                   |          |
|---------------------------------------------------|----------|
| 水                                                 | 100 ml   |
| クエン酸                                              | 5 g      |
| カフェイン                                             | 1 g 5    |
| 硫酸アルミニウム                                          | 1 g      |
| 2-メトキシマロンアニリドメチルエステル                              | 0.3 g    |
| 4-ジアゾ-2,5-ジエトキシフェニルモルホリン塩化物・ $1/2 \text{ ZnCl}_2$ | 2.4 g 10 |
| サボニン                                              | 0.1 g    |

次に前記プレコート層形成液を感光紙用の白色原紙に塗布し、乾燥してプレコート層を形成せしめた後、上記感光層形成液を塗布し、乾燥して2成分型ジアゾ感光材料を得た。このようにして得られた感光材料を実施例1の場合と同じように露光、現像を行なつたが、実施例1の場合と同じような高濃度、純黒色の染料画像を有するコピーが得られた。また保存性についても実施例1において得た感光材料Aと同様な結果を与えた。

#### 実施例 3

実施例2で得られた2成分型ジアゾ感光材料を用い、実施例1の場合と同じようにして露光した後、湿式複写機及び半乾式複写機を用い、下記成分の現像液3及び4によつて夫々現像したが、いずれも高濃度、純黒色の染料画像を有するコピーが得られた。

##### 現像液3:

|           |        |
|-----------|--------|
| 水         | 100 ml |
| 水酸化カリウム   | 1 g 30 |
| メタホウ酸カリウム | 3 g    |

##### 現像液4

|            |         |
|------------|---------|
| 水          | 35 重量%  |
| モノエタノールアミン | 5 "     |
| エチレングリコール  | 40 " 35 |
| メタホウ酸カリウム  | 20 "    |

#### 実施例 4

下記成分を混合してプレコート層形成液を調製した。

|                        |           |
|------------------------|-----------|
| 水                      | 100 ml 40 |
| コロイド状シリカ(粒径1~5 $\mu$ ) | 4 g       |
| ポリ酢酸ビニルエマルジョン(固形分50%)  | 7 g       |
| メチレンブルー                | 0.002 g   |

10

一方、下記成分を混合して感光層形成液を調製した。

|                                                     |       |
|-----------------------------------------------------|-------|
| 水                                                   | 90 ml |
| エチレングリコール                                           | 10 ml |
| 酒石酸                                                 | 3 g   |
| 塩化亜鉛                                                | 2 g   |
| 2,3-ジヒドロキシ-6-スルホン酸ナトリウム                             | 1 g   |
| 2-クロロマロンアニリドエチルエステル                                 | 0.3 g |
| 4-ジアゾ-N-エチル-N-ヒドロキシエチルアニリン塩化物・ $1/2 \text{ ZnCl}_2$ | 1.5 g |
| サボニン                                                | 0.1 g |

次に前記プレコート層形成液を白色原紙に塗布乾燥してプレコート層を形成せしめた後、前記感光層形成液を塗布し、乾燥して2成分型ジアゾ感光材料を得た。このようにして得られた感光材料に、実施例1の場合と同じ方法で露光、現像を行なつたところ高濃度、純黒色の染料画像を有するコピーを得た。この場合アンモニアの滴下量を0.05~1cc/秒の間に变化させ、また現像領域の温度を80℃~140℃に変えて現像を行なつたが、いずれの場合も高濃度、純黒色の染料画像を有するコピーを得た。

#### 実施例 5

下記成分を混合して感光層形成液を調製した。

|                                                   |        |
|---------------------------------------------------|--------|
| 水                                                 | 100 ml |
| クエン酸                                              | 2 g    |
| カフェイン                                             | 2 g    |
| ナフタレン-1,3,6-トリスルホン酸ナトリウム                          | 1 g    |
| 4-スルホンアミドマロンアニリドヒドロキシエチルエーテル                      | 0.4 g  |
| 4-ジアゾ-2,5-ジブトキシフェニルモルホリン塩化物・ $1/2 \text{ ZnCl}_2$ | 2 g    |
| サボニン                                              | 0.1 g  |

次に実施例2のプレコート層形成液を白色原紙に塗布乾燥後、上記感光層形成液を塗布乾燥して2成分型ジアゾ感光材料を得た。このようにして得られた感光材料に実施例1と同様に適当な原図を重ね、現像液2で現像したところ、高濃度、純黒色の染料画像を得た。

#### 実施例 6

下記成分を混合して感光層形成液を調製した。

11

|                                                           |       |
|-----------------------------------------------------------|-------|
| 水                                                         | 90 ml |
| エチレングリコール                                                 | 10 ml |
| 酒石酸                                                       | 2 g   |
| 2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モ<br>ルホリノプロビルアミド                           | 0.6 g |
| 3-ヒドロキシマロンアニリドブチ<br>ルエステル                                 | 0.3 g |
| 4-ジアゾ-2,5-ジブトキシフ<br>エニルモリホリノ塩化物・<br>1/2 ZnCl <sub>2</sub> | 2 g   |
| サポニン                                                      | 0.1 g |

次に実施例2のプレコート層形成液を白色原紙に塗布乾燥後、上記感光層形成液を塗布し2成分型ジアゾ感光材料を得た。このようにして得られた感光材料を実施例1と同様に適当な原図を重ね合せて露光し、現像液2で現像したところ、高濃度で純黒色の染料画像を得た。

#### 実施例 7

下記成分を混合して感光層形成液を調製した。

|                                                           |        |
|-----------------------------------------------------------|--------|
| 水                                                         | 100 ml |
| 濃硫酸                                                       | 1 ml   |
| テオフィリン                                                    | 1 g    |
| 硫酸マグネシウム                                                  | 1 g    |
| 2-ブトキシマロンアニリドヒド<br>ロキシエチルエステル                             | 1 g    |
| 4-ジアゾ-2,5-ジブトキシフ<br>エニルモリホリノ塩化物・<br>1/2 ZnCl <sub>2</sub> | 3 g    |

12

|      |       |
|------|-------|
| サポニン | 0.1 g |
|------|-------|

この感光層形成液を厚手のトレーシングペーパーに塗布乾燥して第2原図用の2成分型ジアゾ感光材料を得た。次にこの感光材料を用い、実施例1と同様な方法で露光し、湿式、半乾式及び乾式(アンモニアガス)の各複写機を用いて現像したところ、いずれの場合も同じように黄色の染料画像が得られた。次にこのコピーを第2原図として用いたところ、高濃度なリプリントコピーが得られた。

なお上記実施例7及び8の2成分型ジアゾ感光材料は実施例1, 2, 4, 5及び6と同様に保存性にすぐれていた。

また上記実施例から判るように前記一般式で示したマロンアニリドエステルは、カップリング成分として、単独で用いた場合はジアゾ化合物と反応して感光材料の支持体上に紫外線に対する遮光性のすぐれた黄色の染料画像を形成し、またジアゾ化合物と反応して青色のアゾ染料を生成するよ  
うなカップリング成分と一諸に用いる場合は常に安定して高濃度、純黒色の染料画像を形成することができ。

即ち本発明のカップリング成分は第2原図用のカップリング成分として、また黒色の染料画像を形成するジアゾ感光材料のカップリング成分としてきわめてすぐれているといえることができる。